

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

534.347
Rec'd PCT/PTO

09 MAY 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/044021 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 220/18,
C08L 33/06, C09J 133/06, C08G 18/00, C08F 290/06

(74) Anwalt: FLACCUS, Rolf-Dieter; Bussardweg 10, 50389
Wesseling (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012116

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CN, JP, KR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 52 978.7 14. November 2002 (14.11.2002) DE

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AU, CN, JP, KR, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LOHMANN GMBH & CO.KG [DE/DE]; Irlicherstrasse 55, 56567 Neuwied (DE).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDER, Hansjörg [DE/DE]; Gassenweg 54, 56170 Bendorf (DE). HOLL, Günter [DE/DE]; Alte Schulstrasse 19, 56593 Horhausen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CHEMICALLY INERT CONTACT ADHESIVE HAVING IMPROVED ADHESIVE PROPERTIES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: CHEMISCH INERTER HAFTKLEBER MIT VERBESSERTER HAFTUNG, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to chemically inert contact adhesives having improved adhesive properties on polar and semipolar substrates, and the production and use thereof, especially for producing contact-adhesive bands that are provided with great tack on polar and semipolar substrates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft chemisch inerte Haftklebstoffe, die eine verbesserte Haftung auf polaren und semipolaren Substraten aufweisen, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Haftklebebändern mit hoher Anfangshaftung (Tack) auf polaren und semipolaren Substraten.

WO 2004/044021 A2



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明の撮像装置では、撮像素子2は、一部の画素から信号電荷が読み出される間引読出モード、又は、全画素から信号電荷が読み出される全画素読出モードで駆動される。撮像装置は、撮像素子2が間引読出モードで駆動される場合、一部の画素から信号電荷を読み出して得られた、動画像を構成する一連の第1画像データを処理及び記録する。また、撮像装置は、撮像素子2が全画素読出モードで駆動される場合、動画像を構成する一連の第2画像データを、各第2画像データを間引いた後に処理及び記録し、動画像撮影中に静止画像の撮影が指示されると、ある第2画像データを間引かずに静止画像として処理及び記録する。

Chemisch inerter Haftkleber mit verbesserter Haftung,
Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Haftklebstoffe, die beständig gegenüber Chemikalien und Prozessadditiven sind sowie gleichzeitig eine verbesserte Haftung auf polaren und semipolaren Substraten, insbesondere auf Glas, aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von chemisch inerten Haftklebstoffen und deren Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Haftklebebändern mit hoher Anfangshaftung (Tack) auf polaren und semipolaren Substraten wie Glas, Metall, Polycarbonat und ähnlichen Werkstoffen.

Die Anfangshaftung eines Haftklebebandes ist vom Substrat abhängig, auf das das Haftklebeband appliziert wird. Für Substrate mit polaren Oberflächen, wie Glas oder Metall, wird ein Wert für die Anfangshaftung von etwa 25 bis 30 N/25 mm, wie er mit den zurzeit üblichen Haftklebebändern auf Reinacrylatbasis erreicht werden kann, als hoch angesehen. Bei Substraten mit nicht polaren Oberflächen, wie Polyethylen oder Polypropylen, werden bereits Werte von mehr als 15 N/25 mm als hoch angesehen. Die zurzeit üblichen Haftklebebänder auf Reinacrylatbasis weisen eine Anfangshaftung auf Substraten mit nicht polaren Oberflächen auf, die im Bereich zwischen 5 und 12 N /25 mm liegt.

Haftklebebänder mit einem hohen Tack auf polaren Substraten finden in industriellen Prozessen breite Anwendung. Die für derartige Haftklebebänder verwendeten Haftklebstoffe bestehen üblicherweise aus Polyacrylaten oder Mischungen von Polyacrylaten mit Harzen (Tackifier). Die Polyacrylate werden durch radikalische Polymerisation von Mischungen monomerer Acrylate, wie beispielsweise Estern von Acrylsäure, Methylacrylsäure, Ethylacrylsäure,

Butylacrylsäure und dergleichen, oder den Säuren selbst hergestellt. Die Polymerisation erfolgt in Lösungsmitteln mittels thermischer Aktivierung oder in Substanz mittels Aktivierung durch energiereiche Strahlung (UV- oder EB-Härtung).

Zum Erreichen einer hohen Anfangsklebkraft (Tack) wird vorzugsweise Acrylsäure verwendet. Die hohe Anfangsklebkraft kommt hierbei durch die Wechselwirkung der stark polaren Carboxylgruppe der Acrylsäure mit den polaren oder semipolaren Substraten (Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindungen) zustande.

Der Einsatz von Acrylsäure zum Erreichen einer hohen Anfangshaftung auf polaren Oberflächen ist jedoch mit gravierenden Nachteilen verbunden. Auf Grund des stark polaren Charakters der Acrylsäure zeigen diese Klebstoffe eine hohe Affinität zu polaren und semipolaren Lösemitteln. Eine Dauereexposition dieser Klebstoffe gegenüber polaren oder semipolaren Lösemitteln führt in der Regel zu einem Versagen der Klebeverbindung auf Grund von Quellung (kohäsives Versagen) oder Ablösung des Klebstoffs von der Oberfläche eines Substrats in Folge einer Migration des Lösemittels in die Grenzschicht zwischen Klebstoff und Substratoberfläche (adhäsives Versagen).

Ein weiterer Nachteil von Acrylsäure enthaltenden Haftklebstoffen ist die hohe Reaktivität der Acrylsäure gegenüber reaktiven chemischen Verbindungen. Insbesondere bei der Herstellung von Verbundglas und Verbundglasprodukten, bei denen Gießharze auf Basis isocyanathaltiger Polymere zum Einsatz kommen, kommt es zu einer Reaktion der Isocyanatgruppen mit der Acrylsäure im Haftklebstoff. Diese Reaktion äußert sich in einer unerwünschten Blasenbildung durch entstehendes Kohlendioxid

aufgrund der folgenden Reaktion: $R_1\text{-NCO} + R_2\text{-COOH} \rightarrow R_1\text{-NH-CO-R}_2 + \text{CO}_2$. Diese Blasenbildung kann nicht nur die Funktionalität der Bauteile beeinträchtigen, sondern ist vor allem bei Verklebungen an sichtbaren Stellen aus ästhetischen Gründen unerwünscht.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Haftklebstoff bereitzustellen, der eine hohe Anfangshaftung zeigt und dabei gleichzeitig inert gegenüber Chemikalieneinflüssen und Feuchtigkeit ist. Gleichzeitig sollte der Klebstoff bei Kontakt mit isocyanathaltigen Verbindungen keine sichtbare Reaktion zeigen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch Haftklebstoffe auf Basis von Copolymerisaten aus Methacrylaten und Acrylaten gelöst. Der gewünschte hohe Tack der erfindungsgemäßen Haftklebstoffe wird durch polare Acrylate wie 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, PEG-Acrylate, 2-Aminoethylacrylat, 3-Aminopropylacrylat, 4-Aminobutylacrylat oder der den vorangegangenen Verbindungen entsprechenden Methacrylate erreicht. Wichtig für das Erreichen eines hohen Tacks sind polare Gruppen in den Acrylaten, die befähigt sind, Wasserstoffbrückenbindungen zu den Substraten aufzubauen. Hierzu zählen insbesondere Hydroxy-, Amino- und Thiogruppen sowie in untergeordnetem Maße Harnstoff-, Urethan- und Iminogruppen, also generell Acrylate mit mindestens einem Zerewitinoffschen Wasserstoff.

Unter einem Zerewitinoffschen Wasserstoff versteht man den so genannten aktiven Wasserstoff, der sich nach einem von Tschugaeff und Zerewitinoff gefundenen Verfahren durch Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid in Butyl- oder anderen Ethern bestimmen lässt. Zum Zerewitinoffschen Wasserstoff gehört der an N, O oder S gebundenen aktive Wasserstoff von

Carboxy-, Hydroxy-, Amino- und Imino- sowie Thiolgruppen, aber auch der aktive Wasserstoff von H-aciden Kohlenwasserstoffen, der sich in Einzelfällen mit den Verfahren von Tschugaeff und Zerewitinoff quantitativ erfassen lässt.

Erfindungsgemäß werden polare (Meth)Acrylate bevorzugt, die keine Carboxylgruppen aufweisen, sondern aus der Gruppe der Hydroxy(meth)acrylate ausgewählt sind.

Die notwendige Konsistenz der Haftklebstoffe hinsichtlich Weichheit und Verarbeitbarkeit wird erfindungsgemäß durch die Verwendung unpolarer Acrylate und/oder Methacrylate erreicht. Geeignet hierfür sind z.B. Veresterungsprodukte aus Acrylsäure und einwertigen Alkoholen, sowie den entsprechenden Produkten, wie sie bei der Verwendung von Methacrylsäure entstehen. Bevorzugt gemäß der Erfindung sind hierbei die Produkte der Alkohole C_4-C_{15} und besonders bevorzugt die Umsetzungsprodukte der Alkohole C_6-C_{10} .

Zur Erreichung einer inneren Festigkeit der Haftklebstoffe (Kohäsion) kann den Acrylat- und/oder Methacrylatmischungen während der Polymerisation ein Vernetzer zugesetzt werden. Bei den Vernetzern handelt es sich zum einen um Acrylate oder Methacrylate der zwei-, drei- und höherwertigen Alkohole oder analoge Vinylether (im Weiteren auch als zwei-, drei- und höherfunktionelle (Meth)Acrylate bezeichnet) oder Mischungen hiervon. Zum anderen können die Polymere auch nach der Polymerisation unter Einbeziehung der polaren Acrylate mittels Isocyanaten, Epoxiden, Aziridinen, Metallkomplexen oder sonstigen mit Zerewitinoffschem Wasserstoff reagierenden multifunktionellen Verbindungen oder deren Mischungen vernetzt werden.

Selbstverständlich sind auch Mischungen von (meth)acrylat-haltigen Vernetzern mit gegenüber H-aciden Verbindungen reaktiven Verbindungen möglich.

Der Grad und die Art der Vernetzung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung richtet sich nach der für die spätere Anwendung notwendigen Weichheit und inneren Festigkeit der Klebstoffpolymere sowie weiteren Kennwerten wie Wärme- und Kältebeständigkeit, Tack und dergleichen.

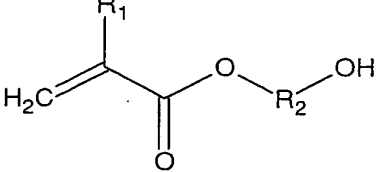
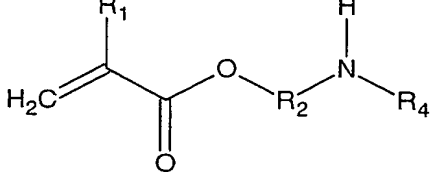
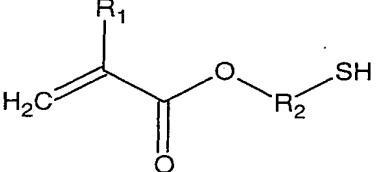
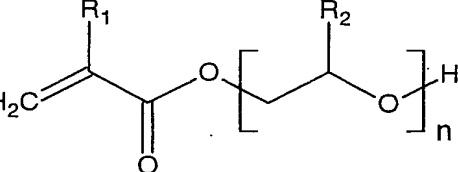
Die erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich herstellen aus:

- a) 1 bis 50 Gew.-% polaren (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffschem Wasserstoff,
- b) 50 bis 99 Gew.-% apolaren (Meth)Acrylaten,
- c) bis zu 10 Gew.-% eines zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)acrylats oder einer gegenüber Zerewitonoffschen Wasserstoffen reaktiven (poly)funktionellen Verbindung, wobei sich die Gew.-% unter a) bis c) zu 100 Gew.-% addieren,
- d) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Initiators, bezogen auf die Summe der Komponenten aus a) bis c), wobei sich die Gew.-% unter a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren, und
- e) bis zu 90 Gew.-% eines flüssigen, chemisch inerten Mediums, bezogen auf die Komponenten a) bis d).

Unter den polaren (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffschem Wasserstoff gemäß a) versteht man Umsetzungsprodukte der Acryl- oder Methacrylsäure mit zwei-, drei- oder höherfunktionellen Alkoholen, sowie deren Ethoxylierungsprodukte mit endständigen Hydroxy-, Amino-, Thio-, oder heterocyclischen Gruppen mit mindestens einem aktiven Wasserstoff. Selbstverständlich können im Sinne der Erfindung auch Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt

werden. In Tabelle 1 sind exemplarisch technisch wichtige Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 1: Beispiele technisch relevanter (Meth)Acrylate mit aktivem Wasserstoff

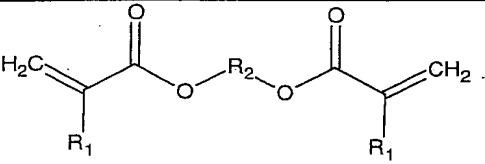
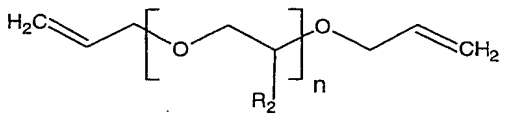
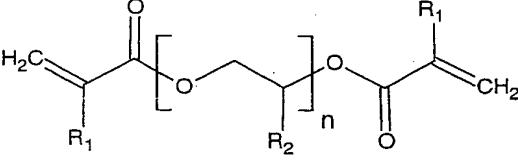
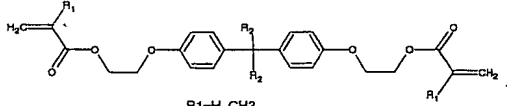
 <p> $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$ </p> <p>Hydroxyalkyl (meth)acrylate</p>	 <p> $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$ $R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ </p> <p>Aminoalkyl (meth)acrylate</p>
 <p> $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8$ </p> <p>Thioalkyl (meth)acrylate)</p>	 <p> $R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$ $R_2 = \text{CH}_3, \text{H}$ $n = 1-15$ </p> <p>PEG/PPG- (Meth)Acrylate)</p>

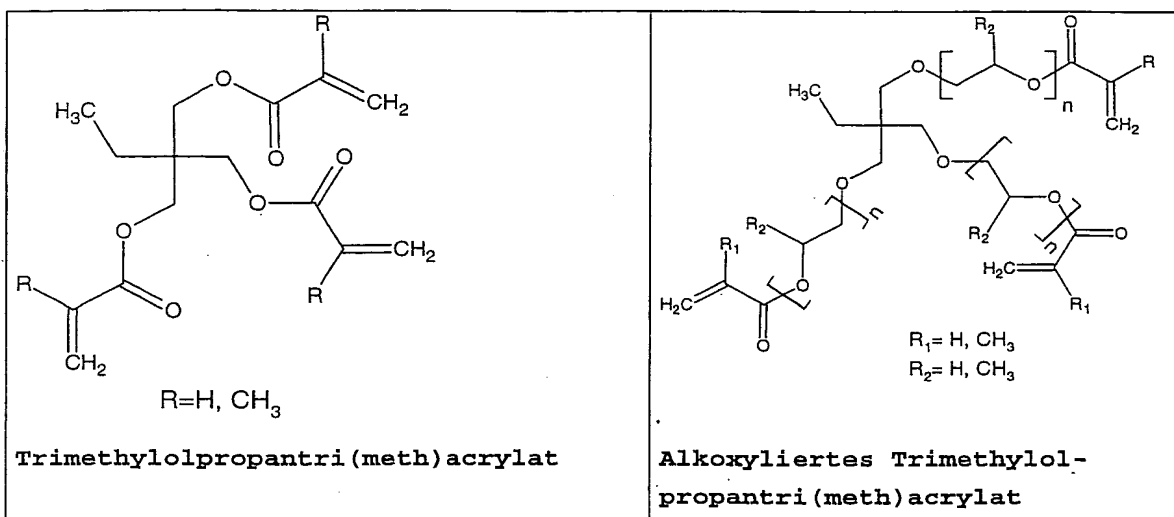
Unter den apolaren (Meth)Acrylaten gemäß b) versteht man Umsetzungsprodukte von monofunktionellen Alkoholen oder Aminen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie Mischungen davon. Technisch wichtige Vertreter dieser Klasse sind Methyl(meth)acrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexyl(meth)acrylat, Isooctylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Alkyl-(meth)acrylamide. Es können auch noch andere Monomere, die

der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, wie z.B. Vinylverbindungen, in untergeordneten Mengen den erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatmischungen zugegeben werden, sollten spezielle Anforderungen an das Klebstoffpolymer dies notwendig machen.

Unter einem zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)Acrylat gemäß c) versteht man Verbindungen, die durch die Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit (Meth)Acrylsäure erhalten werden. Einige technisch wichtige Verbindungen dieser Klasse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Beispiele technisch relevanter höherwertiger (meth)acrylathaltiger Verbindungen

 <p> $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_6\text{H}_{12}$ </p> <p>Alkyldi(meth)acrylate</p>	 <p> $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{H, CH}_3$ $n = 2-15$ </p> <p>Divinylether</p>
 <p> $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{H, CH}_3$ $n = 2-15$ </p> <p>Alkoxyldi(meth)acrylate</p>	 <p> $R_1 = \text{H, CH}_3$ $R_2 = \text{H, CH}_3$ </p> <p>Epoxidierte Bisphenol-di(meth)acrylate</p>



Zu der Klasse der „höherwertigen (meth)acrylathaltigen Verbindungen“ im Sinne der vorausgegangenen Definition von c) zählen weiterhin die Verbindungen aus der Reihe der (meth)acrylierten Polyester sowie der (meth)acrylierten Polyurethane. Bei den (meth)acrylierten Polyestern handelt es sich um die Umsetzungsprodukte von OH-terminierten Polyesterpolyolen, zumeist oligomeren Ursprungs, mit (Meth)Acrylsäure oder den Produkten aus der Reaktion von carboxylgruppenhaltigen Polyesterpolyolen, ebenfalls zumeist in oligomerer Form, mit OH-gruppenhaltigen (Meth)Acrylaten. Bei den (meth)acrylierten Polyurethanen handelt es sich um Umsetzungsprodukte von amin- oder hydroxylterminierten (Meth)Acrylaten mit Di-, Tri- oder Polyisocyanaten (beispielsweise 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat), deren Harnstoff-, Biuret- oder alophanathaltigen Derivate oder der den monomeren Verbindungen entstammenden di- und trimeren Verbindungen.

Unter einer gegenüber Zerewitinoffschen Wasserstoffen reaktiven Verbindung gemäß c) versteht man Epoxide, Isocyanate, Cyanate, Aziridine, Metallchelate oder sonstige

dem Stand der Technik entsprechende Verbindungen, die in der Lage sind, mit C-H aciden Verbindungen eine chemischen Bindung einzugehen.

Unter einem Initiator gemäß d) versteht man Verbindungen, die bei Einwirkung thermischer Energie oder energiereicher Strahlung in der Lage sind, in Radikale zu zerfallen und eine radikalische Polymerisation zu starten. Beispiele für derartige Initiatoren sind Azoverbindungen, Peroxidverbindungen, aromatische α -Hydroxyketone, Arylphosphorverbindungen, und ähnliche Radikalstarter.

Unter einem flüssigen, chemisch inerten Medium gemäß e) versteht man eine flüssige Verbindung, die in der Lage ist, das gebildete Polymer zu lösen, zu emulgieren, oder zu dispergieren. Hierzu zählen Verbindungen wie Ester, Ketone, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Cycloaliphaten, Aromaten, Wasser oder Mischungen aus diesen Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen kann sowohl in organischen Lösemitteln (Lösungspolymerisation) als auch in Wasser (Emulsionspolymerisation), aber auch lösemittelfrei mittels UV-Licht oder Elektronenstrahl erfolgen. Dabei erfolgt die Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Polymere in bekannter Art und Weise.

Bei dem lösemittelhaltigen Verfahren wird das Polymer nach bekannter Art und Weise in einem flüssigen, chemisch inerten Medium (Komponente gemäß e)) aus (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffischem Wasserstoff, apolaren (Meth)Acrylaten und einem Initiator (den Komponenten gemäß a), b), d)) hergestellt (Lösungspolymerisation). Dabei erhält man Lösungen von Klebstoffpolymeren mit einem typischen Feststoffgehalt von 10 - 70 Gew.-%. Diese Lösung wird mit

einer gegenüber Zerewitinoffschen Wasserstoffen aktiven Verbindung gemäß c) umgesetzt. Anschließend kann die Lösung auf einer Beschichtungsanlage mit nachgeschaltetem Trockenkanal gemäß dem Stand der Technik zu einem bandförmigen Kleb- oder Dichtstoff verarbeitet werden.

Bei den wasserbasierten Verfahren werden (Meth)Acrylate mit Zerewitinoffischem Wasserstoff, apolare (Meth)Acrylate und ein Initiator (die Komponenten gemäß a) bis c)) in Wasser emulgiert. Hierbei kann die Verwendung zusätzlicher, dem Fachmann bekannter Dispergatoren oder Emulgatoren angezeigt sein. Die Reaktionsmischung wird nach bekannter Art und Weise zu einer Polymerdispersion oder Emulsion mit einem Feststoffgehalt zwischen 10 und 70 Gew.% umgesetzt. Diese kann dann analog den lösemittelbasierten Polymeren zu bandförmigen Dicht- und Klebstoffen verarbeitet werden.

Bei dem lösemittelfreien Verfahren wird aus den Komponenten a) bis c) nach bekannter Art und Weise ein Polymersirup hergestellt. Als Komponente c) kommen hierbei bevorzugt zwei-, drei- oder höherfunktionelle (Meth)acrylate zum Einsatz. Der Polymersirup kann anschließend auf einer Beschichtungsmaschine mit nachgeschalteter Härtungseinrichtung mittels energiereicher Strahlung zu bandförmigen Kleb- und Dichtstoffen verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung kann als Kleb- oder Dichtstoff verwendet werden. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung zu Haftklebebändern weiter verarbeitet. Mit den mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymere hergestellten Haftklebebändern wurde eine Anfangshaftung von bis zu 50 N/25 mm auf Substraten mit polarer Oberfläche und von bis zu 20 N/25 mm auf Substraten mit nicht polarer Oberfläche gemessen.

Beispiele

1. Herstellung eines lösemittelbasierten, chemisch inerten Klebstoffes

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat und 250 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat werden in 450 Gewichtsteilen Ethylacetat gelöst und unter Stickstoffeinleitung und Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend dosiert man 5 Gewichtsteile Azoisobutyronitril, gelöst in 50 Gewichtsteilen Ethylacetat, über 1 Stunde hinzu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe belässt man die Reaktionsmischung für 5 Stunden unter Rückfluss. Nach Abkühlung erhält man eine Klebstofflösung mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.%. Der Restmonomergehalt beträgt maximal 2,5 Gew.%.

Die Klebstofflösung wird mit 10 Gewichtsteilen einer 10 Gew.-%-igen Lösung eines Titanchelats in Isopropanol versetzt.

Die Lösung wird zu einem Film von 0,2 mm Dicke ausgestrichen. Nach dem Ablüften des Lösemittels wird der Film bei 90°C über 10 min getrocknet. Man erhält einen haftklebenden Film.

2. Herstellung eines lösemittelfreien, chemisch inerten Klebstoffs

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat und 250 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat werden mit 5 Gewichtsteilen Irgacure 819 (CIBA Spezialitätenchemie) und 2,5 Gewichtsteilen Tripropylenglykoldiacrylat vermischt.

Nach Aufrakeln einer 0,5 mm dicken Schicht auf eine Trägerfolie (PET) wird diese mittels einer UV-Lampe (80 W/cm) in Stickstoffatmosphäre innerhalb 1 min gehärtet.

Man erhält einen haftklebenden Film. Der Umsatz beträgt mindestens 98 %.

3. Herstellung eines lösemittelbasierten Klebstoffs

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat, 150 Gewichtsteile 2-Ethylhexylacrylat, 50 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat und 50 Gewichtsteile Acrylsäure werden in 450 Gewichtsteilen Ethylacetat gelöst.

Die Polymerisation und Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 1.

Der Feststoffgehalt der Klebstofflösung beträgt 50 Gew.%, der Restmonomergehalt maximal 2,5 Gew.%. Nach dem Trocknen erhält man einen haftklebenden Film.

4. Herstellung eines lösemittelfreien Klebstoffes

250 Gewichtsteile Isodecylmethacrylat, 200 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylacrylat, 50 Gewichtsteile Acrylsäure, 5 Gewichtsteile Irgacure 819 (CIBA Spezialitätenchemie) und 2,5 Gewichtsteile Tripropylenglykoldiacrylat werden vermischt. Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 2. Man erhält einen haftklebenden Film. Der Umsatz beträgt mindestens 98 %.

5. Prüfung der Resistenz der Klebstoffe gegenüber reaktiven Gießharzen

Die Klebefilme wurden auf ein Aluminiumblech appliziert und an den Rändern mit Isocyanat (HDI) überschichtet, so dass

das Isocyanat sowohl Kontakt zum Klebstoff als auch zum Aluminiumsubstrat besaß. Die Proben wurden über 24 h beobachtet.

Beispiel	CO ₂ -Bildung	Haftung auf Glas	Haftung auf Al
1	keine	gut	gut
2	keine	gut	gut
3 (Vergleich)	nach 10 min	gut	gut
4 (Vergleich)	nach 10 min	gut	gut

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe zeichnen sich durch hohe Resistenz gegenüber reaktiven Substanzen aus. Gleichzeitig wird die Haftung auf polaren Substraten gegenüber konventionellen (acrylsäurehaltigen) Klebstoffen nicht negativ beeinflusst.

Ansprüche

1. Polymerzusammensetzung, herstellbar durch Polymerisation von
 - a) 1 bis 50 Gew.-% polaren (Meth)Acrylaten mit Zerewitinoffschem Wasserstoff,
 - b) 50 bis 99 Gew.-% apolaren (Meth)Acrylaten,
 - c) bis zu 10 Gew.-% eines zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)Acrylats oder einer gegenüber Zerewitinoffschen Wasserstoffen reaktiven (poly)funktionellen Verbindung, wobei sich die Anteile a) bis c) zu 100 Gew.-% addieren,
 - d) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Initiators, bezogen auf die Summe der Komponenten aus a) bis c), wobei sich die Gew.-% unter a) bis d) zu 100 Gew.-% addieren, und
 - e) bis zu 90 Gew.-% eines flüssigen, chemisch inerten Mediums, bezogen auf die Summe der Komponenten aus a) bis d).
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate keine Carboxylgruppen aufweisen.
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus 2-Hydroxyethyl(meth)-acrylat, 3-Hydroxypropyl-(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl-(meth)acrylat, PEG-(Meth)Acrylaten, 2-Aminoethyl(meth)-acrylat, 3-Amino-propyl(meth)acrylat und 4-Aminobutyl-(meth)acrylat besteht.
4. Polymerzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe der Hydroxy(meth)acrylate ausgewählt sind.

5. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe der Amino(meth)acrylate ausgewählt sind.

6. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die unpolaren (Meth)Acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen oder Aminen sind.

7. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die unpolaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe der Alkyl(meth)acrylamide ausgewählt ist.

8. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das die unpolaren (Meth)Acrylate Veresterungsprodukte von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen, 6 bis 15 C-Atome, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atome, aufweisenden Alkoholen sind.

9. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die unpolaren (Meth)Acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat besteht.

10. Polymerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei-, drei- oder höherfunktionellen (Meth)Acrylate aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus den Umsetzungsprodukten der (Meth)Acrylsäure mit Di-, Tri- oder Polyolen, den analogen Vinylethern oder Mischungen davon, sowie (meth)acrylierten Polyestern und (meth)acrylierten Polyurethanen besteht.

11. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die (meth)acrylierten Polyester Umsetzungsprodukte von OH-terminierten Polyesterpolyolen mit (Meth)Acrylsäure oder Reaktionsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyesterpolyolen mit hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylaten sind.

12. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die (meth)acrylierten Polyurethane Umsetzungsprodukte von amin- oder hydroxylterminierten (Meth)Acrylaten mit Di- oder Polyisocyanaten sind.

13. Polymerzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyepoxiden besteht.

14. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyisocyanaten besteht.

15. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyaziridinen besteht.

16. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Melamin und dessen Derivaten besteht.

17. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Polymerisationsreaktion umfasst, die lösemittelfrei, in Wasser oder in einem organischen, inerten Lösemittel erfolgt.

18. Verwendung der Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 als Klebstoff oder als Dichtstoff.

19. Verwendung der Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Haftklebebandern.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft chemisch inerte Haftklebstoffe, die eine verbesserte Haftung auf polaren und semipolaren Substraten aufweisen, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Haftklebebändern mit hoher Anfangshaftung (Tack) auf polaren und semipolaren Substraten.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/044021 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 220/18**,
C08L 33/06, C09J 133/06, C08G 18/00, C08F 290/06

(74) Anwalt: FLACCUS, Rolf-Dieter; Bussardweg 10, 50389
Wesseling (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012116

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CN, JP, KR, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die fol-
genden Bestimmungsstaaten AU, CN, JP, KR, europäisches
Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(30) Angaben zur Priorität:
102 52 978.7 14. November 2002 (14.11.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): LOHMANN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Irlicher-
strasse 55, 56567 Neuwied (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 9. Dezember 2004

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDER, Hansjörg
[DE/DE]; Gassenweg 54, 56170 Bendorf (DE). HOLL,
Günter [DE/DE]; Alte Schulstrasse 19, 56593 Horhausen
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CHEMICALLY INERT CONTACT ADHESIVE HAVING IMPROVED ADHESIVE PROPERTIES, METHOD FOR
THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: CHEMISCH INERTER HAFTKLEBER MIT VERBESSERTER HAFTUNG, VERFAHREN ZU SEINER
HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to chemically inert contact adhesives having improved adhesive properties on polar and semipo-
lar substrates, and the production and use thereof, especially for producing contact-adhesive bands that are provided with great tack
on polar and semipolar substrates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft chemisch inerte Haftklebstoffe, die eine verbesserte Haftung auf pola-
ren und semipolaren Substraten aufweisen, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Haftklebe-
bändern mit hoher Anfangshaftung (Tack) auf polaren und semipolaren Substraten.

WO 2004/044021 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/18 C08L33/06 C09J133/06 C08G18/00 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L C09J C08G A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 326 644 A (SCHOLZ WILLIAM F ET AL) 5 July 1994 (1994-07-05) * Anspruch 1 ; Spalte 2, Zeile 6-14 ; Spalte 3, Zeile 43-49 ; Spalte 4, Zeile 1-4,36 * column 5, lines 1-7 -----	1-4,6,8, 9,17
X	US 4 110 290 A (FUKATA RYOJI ET AL) 29 August 1978 (1978-08-29) * Beispiel 3 * column 2, lines 58-65,37-40; claims 1,2 -----	1-4,6,8, 9,17
X	EP 0 039 797 A (BASF AG) 18 November 1981 (1981-11-18) * Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 5 ; Seite 4, Zeile 6-15, 23-26 * page 3, lines 26-29 ----- -/-	1-6,8,9, 17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2004

Date of mailing of the international search report

21.05.2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12116

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 269 994 A (HORN MILTON B ET AL) 30 August 1966 (1966-08-30) claim 1	1-4,6,8, 9,17
X	EP 0 147 067 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 3 July 1985 (1985-07-03) * Anspruch 6 ; Seite 2, Zeile 20-23 ; Ansprüche 1-5 ; Seite 3, Zeile 17 ; Zusammenfassung * page 4, lines 7-15	1-4,6,8, 9,17
X	EP 0 295 399 A (MITSUBISHI YUKA BADISCHE) 21 December 1988 (1988-12-21)	1-4,6,8, 9,17
Y	* Zusammenfassung ; Anspruch 1 ; Seite 4, Zeile 29-31, 35-37 "hydroxyalkyl methacrylate" * page 4, line 58 - page 5, line 4	5,7
X	EP 0 413 301 A (LOHMANN GMBH & CO KG) 20 February 1991 (1991-02-20) * Ansprüche 5-7 * page 2, line 34 - page 3, line 15	1-4,6-9, 17
Y	EP 0 735 122 A (KOWA CO) 2 October 1996 (1996-10-02) * Ansprüche 1-3 ; Seite 4, Zeile 10-15 * page 3, lines 47-53	5,7
A	WO 01/14492 A (MORI AKIYOSHI ; TAKAGI MOTOYUKI (JP) ; NAT STARCH CHEM INVEST (US)) 1 March 2001 (2001-03-01) * Zusammenfassung ; Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 4 ; Seite 4, Zeile 12-23 ; Seite 6, Zeile 15-24 * page 9, lines 7-18	1-9,17
A	US 5 087 643 A (TRUONG DINH NGUYEN) 11 February 1992 (1992-02-11) abstract; claims 1-37	1-9,17
A	US 3 215 659 A (SPAULDING DAVID C) 2 November 1965 (1965-11-02) abstract; claims 1-11	1-9,17
A	DE 195 01 024 A (LOHMANN GMBH & CO KG) 18 July 1996 (1996-07-18) abstract; claims 1-5	1-9,17
A	US 3 299 010 A (SAMOUR CARLOS M) 17 January 1967 (1967-01-17) abstract; claims 1-45	1-9,17
A	GB 1 084 412 A (MONSANTO CO) 20 September 1967 (1967-09-20) abstract; claims 1-12	1-9,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/12116

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1 - 9, partially 17

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box II

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-9, in part 17

Polymer composition (and a method therefor), producible by polymerisation of (a) 1 to 50 wt.% polar (meth)acrylates with Zerewitinoff hydrogen; (b) 50 to 99 wt.% apolar (meth)acrylates; (c) 0 to 10 wt.% of a difunctional, trifunctional or higher functional (meth)acrylate or (poly) functional compound as defined in claim 1; (d) 0.05 to 5 wt.% of an initiator as defined in claim 1; (e) 0 to 90 wt.% of a fluid, chemically inert medium, relative to the sum of the components from (a) to (d); and in relation to claims 2 to 5 further characterised in that the polar (meth)acrylates are as further defined in claims 2 to 5; and in relation to claims 6 to 9 further characterised in that the apolar (meth)acrylates are as further defined in claims 6 to 9.

2. Claims 10-12, in part 17

A further polymer composition (and a method therefor), characterised in that components (c) are selected from the group consisting of the reaction products of (meth)acrylic acid with di-, tri-, or polyols, the analogous vinyl ethers or mixtures thereof, and (meth)acrylated polyesters and (meth)acrylated polyurethane, as defined in claims 10 to 12.

3. Claims 13, in part 17

A further polymer composition (and a method therefor), characterised in that the compound that is active in relation to the Zerewitinoff hydrogen is selected from the group consisting of mono-, di-, and polyepoxides.

4. Claims 14, in part 17

A further polymer composition (and a method therefor), characterised in that the compound that is active in relation to the Zerewitinoff hydrogen is selected from the group consisting of mono-, di-, and polyisocyanates.

5. Claims 15, in part 17

A further polymer composition (and a method therefor), characterised in that the compound that is active in relation to the Zerewitinoff hydrogen is selected from the group consisting of mono-, di-, and polyaziridines.

6. Claims 16, in part 17

A further polymer composition (and a method therefor), characterised in that the compound that is active in relation to the Zerewitinoff hydrogen is selected from the group consisting of melamine and derivatives thereof.

7. Claim 18

Use of the polymer composition according to one of claims 1 to 16 as adhesive or sealant.

8. Claim 19

A further use of the polymer composition according to one of claims 1 to 16 for producing adhesive strips.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12116

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5326644	A	05-07-1994	AU 673418 B2 AU 6132894 A BR 9405688 A CA 2155569 A1 CN 1119002 A DE 69421908 D1 DE 69421908 T2 EP 0689503 A1 NZ 262025 A WO 9417998 A1	07-11-1996 29-08-1994 21-11-1995 18-08-1994 20-03-1996 05-01-2000 11-05-2000 03-01-1996 26-11-1996 18-08-1994
US 4110290	A	29-08-1978	JP 1251291 C JP 52151326 A JP 58035549 B	14-02-1985 15-12-1977 03-08-1983
EP 0039797	A	18-11-1981	DE 3018131 A1 AT 3439 T DE 3160306 D1 EP 0039797 A1 ES 8300131 A1 JP 57005776 A	19-11-1981 15-06-1983 07-07-1983 18-11-1981 01-01-1983 12-01-1982
US 3269994	A	30-08-1966	NONE	
EP 0147067	A	03-07-1985	AU 3596184 A EP 0147067 A1 FI 844646 A ZA 8409222 A	06-06-1985 03-07-1985 30-05-1985 29-01-1986
EP 0295399	A	21-12-1988	JP 2019728 C JP 6051762 B JP 63286411 A DE 3867140 D1 EP 0295399 A2 US 5008329 A	19-02-1996 06-07-1994 24-11-1988 06-02-1992 21-12-1988 16-04-1991
EP 0413301	A	20-02-1991	DE 3926897 C1 AT 101871 T DE 59004664 D1 DK 413301 T3 EP 0413301 A1 ES 2059933 T3	14-03-1991 15-03-1994 31-03-1994 13-06-1994 20-02-1991 16-11-1994
EP 0735122	A	02-10-1996	AT 209670 T CA 2172690 A1 DE 69617302 D1 DE 69617302 T2 EP 0735122 A2 JP 8325545 A US 5646221 A	15-12-2001 01-10-1996 10-01-2002 08-05-2002 02-10-1996 10-12-1996 08-07-1997
WO 0114492	A	01-03-2001	JP 2001055550 A AU 2807901 A WO 0114492 A1	27-02-2001 19-03-2001 01-03-2001
US 5087643	A	11-02-1992	FR 2624872 A1 DK 408989 A EP 0328837 A1	23-06-1989 20-10-1989 23-08-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12116

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5087643	A		FI 893926 A WO 8905841 A1 JP 2502652 T NO 893356 A	21-08-1989 29-06-1989 23-08-1990 17-10-1989
US 3215659	A	02-11-1965	BE 630641 A CH 425222 A DE 1544933 A1 DK 108753 C FR 1364638 A GB 1009919 A LU 43579 A1 NL 291508 A SE 315409 B	30-11-1966 31-07-1969 05-02-1968 26-06-1964 17-11-1965 17-06-1963 29-09-1969
DE 19501024	A	18-07-1996	DE 19501024 A1	18-07-1996
US 3299010	A	17-01-1967	BE 658320 A BE 639570 A DE 1594069 A1 DE 1594073 A1 DK 121916 B DK 119838 B FI 45232 B FI 46625 B FR 1391744 A FR 87154 E GB 1072331 A GB 1098489 A NL 131750 C NL 300138 A NL 6414378 A NO 126030 B NO 128825 B SE 335397 B SE 337441 B	30-04-1965 30-07-1970 04-02-1971 20-12-1971 01-03-1971 31-12-1971 31-01-1973 12-03-1965 24-06-1966 14-06-1967 10-01-1968 25-10-1965 11-12-1972 14-01-1974 24-05-1971 09-08-1971
GB 1084412	A	20-09-1967	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12116

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/18 C08L33/06 C09J133/06 C08G18/00 C08F290/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08F C08L C09J C08G A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Batr. Anspruch Nr.
X	US 5 326 644 A (SCHOLZ WILLIAM F ET AL) 5. Juli 1994 (1994-07-05) * Anspruch 1 ; Spalte 2, Zeile 6-14 ; Spalte 3, Zeile 43-49 ; Spalte 4, Zeile 1-4, 36 * Spalte 5, Zeilen 1-7	1-4, 6, 8, 9, 17
X	US 4 110 290 A (FUKATA RYOJI ET AL) 29. August 1978 (1978-08-29) * Beispiel 3 * Spalte 2, Zeilen 58-65, 37-40; Ansprüche 1, 2	1-4, 6, 8, 9, 17
X	EP 0 039 797 A (BASF AG) 18. November 1981 (1981-11-18) * Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 5 ; Seite 4, Zeile 6-15, 23-26 * Seite 3, Zeilen 26-29	1-6, 8, 9, 17
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21 MAY 2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Hammond, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12116

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 269 994 A (HORN MILTON B ET AL) 30. August 1966 (1966-08-30) Anspruch 1	1-4,6,8, 9,17
X	EP 0 147 067 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 3. Juli 1985 (1985-07-03) * Anspruch 6 ; Seite 2, Zeile 20-23 ; Ansprüche 1-5 ; Seite 3, Zeile 17 ; Zusammenfassung * Seite 4, Zeilen 7-15	1-4,6,8, 9,17
X	EP 0 295 399 A (MITSUBISHI YUKA BADI SCHE) 21. Dezember 1988 (1988-12-21)	1-4,6,8, 9,17
Y	* Zusammenfassung ; Anspruch 1 ; Seite 4, Zeile 29-31, 35-37 "hydroxyalkyl methacrylate" * Seite 4, Zeile 58 - Seite 5, Zeile 4	5,7
X	EP 0 413 301 A (LOHMANN GMBH & CO KG) 20. Februar 1991 (1991-02-20) * Ansprüche 5-7 * Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 15	1-4,6-9, 17
Y	EP 0 735 122 A (KOWA CO) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) * Ansprüche 1-3 ; Seite 4, Zeile 10-15 * Seite 3, Zeilen 47-53	5,7
A	WO 01/14492 A (MORI AKIYOSHI ; TAKAGI MOTOYUKI (JP) ; NAT STARCH CHEM INVEST (US)) 1. März 2001 (2001-03-01) * Zusammenfassung ; Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 4 ; Seite 4, Zeile 12-23 ; Seite 6, Zeile 15-24 * Seite 9, Zeilen 7-18	1-9,17
A	US 5 087 643 A (TRUONG DINH NGUYEN) 11. Februar 1992 (1992-02-11) Zusammenfassung ; Ansprüche 1-37	1-9,17
A	US 3 215 659 A (SPAULDING DAVID C) 2. November 1965 (1965-11-02) Zusammenfassung ; Ansprüche 1-11	1-9,17
A	DE 195 01 024 A (LOHMANN GMBH & CO KG) 18. Juli 1996 (1996-07-18) Zusammenfassung ; Ansprüche 1-5	1-9,17
A	US 3 299 010 A (SAMOUR CARLOS M) 17. Januar 1967 (1967-01-17) Zusammenfassung ; Ansprüche 1-45	1-9,17
A	GB 1 084 412 A (MONSANTO CO) 20. September 1967 (1967-09-20) Zusammenfassung ; Ansprüche 1-12	1-9,17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/12116

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1 - 9, partiell 17

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9, partiell 17

Polymerzusammensetzung (und ein Verfahren davon), herstellbar durch Polymerisation von - (a) 1-50 Gew.% polaren (Meth)/Acrylaten mit Zerewitinoffschem Wasserstoff; (b) 50-99 Gew.% apolaren (Meth)/Acrylaten; (c) 0-10 Gew.% eines zwei-, drei-, oder höherfunktionellen (Meth)/Acrylats oder (poly)funktionellen Verbindung als in dem Anspruch 1 definiert; (d) 0,05-5 Gew.% eines Initiators als in dem Anspruch 1 definiert; (e) 0-90 Gew.% eines flüssigen, chemisch inerten Mediums, bezogen auf die Summe der Komponenten aus (a) bis (d); und wobei weiter für die Ansprüche 2-5, dadurch gekennzeichnet, dass die polaren (Meth)/Acrylate als in den Ansprüchen 2-5 weiter definiert sind; und wobei weiter für die Ansprüche 6-9, dadurch gekennzeichnet, dass die apolaren (Meth)/Acrylate als in den Ansprüchen 6-9 weiter definiert sind.

2. Ansprüche: 10-12, partiell 17

Eine weitere Polymerzusammensetzung (und ein Verfahren davon), dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus den Umsetzungsprodukten der (Meth)/Acrylsäure mit Di-, Tri- oder Polyolen, den analogen Vinylethern oder Mischungen davon, sowie (meth)/acrylierten Polyestern und (meth)/acrylierten Polyurethan besteht, als in den Ansprüchen 10-12 definiert.

3. Ansprüche: 13, partiell 17

Eine weitere Polymerzusammensetzung (und ein Verfahren davon), dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyepoxiden besteht.

4. Ansprüche: 14, partiell 17

Eine weitere Polymerzusammensetzung (und ein Verfahren davon), dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyisocyanaten besteht.

5. Ansprüche: 15, partiell 17

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Eine weitere Polymerzusammensetzung (und ein Verfahren davon), dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Mono-, Di- und Polyaziridinen besteht.

6. Ansprüche: 16, partiell 17

Eine weitere Polymerzusammensetzung (und ein Verfahren davon), dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber Zerewitinoffschem Wasserstoff aktive Verbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Melamin und dessen Derivaten besteht.

7. Anspruch: 18

Eine Verwendung als Klebstoff, oder eine Verwendung als Dichtstoff, der Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

8. Anspruch: 19

Eine weitere Verwendung der Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Haftklebebändern.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12116

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5326644 A	05-07-1994	AU 673418 B2	07-11-1996
		AU 6132894 A	29-08-1994
		BR 9405688 A	21-11-1995
		CA 2155569 A1	18-08-1994
		CN 1119002 A	20-03-1996
		DE 69421908 D1	05-01-2000
		DE 69421908 T2	11-05-2000
		EP 0689503 A1	03-01-1996
		NZ 262025 A	26-11-1996
		WO 9417998 A1	18-08-1994
US 4110290 A	29-08-1978	JP 1251291 C	14-02-1985
		JP 52151326 A	15-12-1977
		JP 58035549 B	03-08-1983
EP 0039797 A	18-11-1981	DE 3018131 A1	19-11-1981
		AT 3439 T	15-06-1983
		DE 3160306 D1	07-07-1983
		EP 0039797 A1	18-11-1981
		ES 8300131 A1	01-01-1983
		JP 57005776 A	12-01-1982
US 3269994 A	30-08-1966	KEINE	
EP 0147067 A	03-07-1985	AU 3596184 A	06-06-1985
		EP 0147067 A1	03-07-1985
		FI 844646 A	30-05-1985
		ZA 8409222 A	29-01-1986
EP 0295399 A	21-12-1988	JP 2019728 C	19-02-1996
		JP 6051762 B	06-07-1994
		JP 63286411 A	24-11-1988
		DE 3867140 D1	06-02-1992
		EP 0295399 A2	21-12-1988
		US 5008329 A	16-04-1991
EP 0413301 A	20-02-1991	DE 3926897 C1	14-03-1991
		AT 101871 T	15-03-1994
		DE 59004664 D1	31-03-1994
		DK 413301 T3	13-06-1994
		EP 0413301 A1	20-02-1991
		ES 2059933 T3	16-11-1994
EP 0735122 A	02-10-1996	AT 209670 T	15-12-2001
		CA 2172690 A1	01-10-1996
		DE 69617302 D1	10-01-2002
		DE 69617302 T2	08-05-2002
		EP 0735122 A2	02-10-1996
		JP 8325545 A	10-12-1996
		US 5646221 A	08-07-1997
WO 0114492 A	01-03-2001	JP 2001055550 A	27-02-2001
		AU 2807901 A	19-03-2001
		WO 0114492 A1	01-03-2001
US 5087643 A	11-02-1992	FR 2624872 A1	23-06-1989
		DK 408989 A	20-10-1989
		EP 0328837 A1	23-08-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12116

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5087643	A	FI 893926 A	21-08-1989
		WO 8905841 A1	29-06-1989
		JP 2502652 T	23-08-1990
		NO 893356 A	17-10-1989
US 3215659	A 02-11-1965	BE 630641 A	
		CH 425222 A	30-11-1966
		DE 1544933 A1	31-07-1969
		DK 108753 C	05-02-1968
		FR 1364638 A	26-06-1964
		GB 1009919 A	17-11-1965
		LU 43579 A1	17-06-1963
		NL 291508 A	
		SE 315409 B	29-09-1969
DE 19501024	A 18-07-1996	DE 19501024 A1	18-07-1996
US 3299010	A 17-01-1967	BE 658320 A	30-04-1965
		BE 639570 A	
		DE 1594069 A1	30-07-1970
		DE 1594073 A1	04-02-1971
		DK 121916 B	20-12-1971
		DK 119838 B	01-03-1971
		FI 45232 B	31-12-1971
		FI 46625 B	31-01-1973
		FR 1391744 A	12-03-1965
		FR 87154 E	24-06-1966
		GB 1072331 A	14-06-1967
		GB 1098489 A	10-01-1968
		NL 131750 C	
		NL 300138 A	
		NL 6414378 A	25-10-1965
		NO 126030 B	11-12-1972
		NO 128825 B	14-01-1974
		SE 335397 B	24-05-1971
		SE 337441 B	09-08-1971
GB 1084412	A 20-09-1967	KEINE	